



VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA



FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ
KATEDRA NEŽELEZNÝCH KOVŮ, RAFINACE A RECYKLACE

FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING
DEPARTMENT OF NON-FERROUS METALS, REFINING AND RECYCLING

POČÍTAČOVÉ MODELOVÁNÍ RŮSTU MONOKRYSTALŮ KŘEMÍKU METODOU CZOCHRALSKIHO V MAGNETICKÉM POLI

COMPUTER MODELING OF THE SINGLE CRYSTAL GROWTH OF SILICON BY CZOCHRALSKI
METHOD IN THE MAGNETIC FIELD

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ROBERT PETŘÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. JAROMÍR DRÁPALA, CSc.

ŠKOLITEL SPECIALISTA

EXTERNAL SUPERVISOR

doc. Mgr. JAN ŠIK, Ph.D.

OSTRAVA 2015

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Robert Petřík**

Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor: 3911T029 Neželezné kovy a speciální slitiny

Téma: Počítačové modelování růstu monokrystalů křemíku metodou
Czochralskiho v magnetickém poli
Computer modeling of the single crystal growth of silicon by
Czochralski method in the magnetic field

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše
 - a) Czochralskiho (CZ) metoda výroby monokrystalického křemíku
 - b) využití magnetického pole při CZ růstu křemíku (metoda MCZ)
 - c) počítačové modelování CZ a MCZ růstu křemíku
2. Praktická část
 - a) Simulační program CGSim – charakteristika, metody výpočtu, vytváření modelu a nastavování parametrů pro výpočet
 - b) Simulace tvaru fázového rozhraní krystal-tavenina
 - c) Simulace obsahu kyslíku v křemíkovém monokrystalu
 - d) Vyhodnocení prediktivních schopností modelu na experimentálních datech
3. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

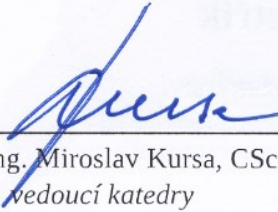
- [1]P. Pánek, L. Válek, M. Lorenc, J. Šik. Fyzikální principy technologie výroby polovodičů, Masarykova univerzita, Brno 2013, 137 s. (https://is.muni.cz/www/108960/trans/navody/skripta_technologie.pdf).
- [2]Handbook of semiconductor silicon technology, edited by W. C. O'Mara, R. B. Herring, L. P. Hunt, Noyes Publications, New Jersey 1990.
- [3]D.T.H. Hurle, Crystal pulling from the melt, Springer Verlag, Berlin 1993.
- [4]Crystal Growth Technology, edited by H.J. Scheel, T. Fukuda, Wiley, Chichester 2003.
- [5]50 years Progress in Crystal Growth, edited by R.R. Feigelson, Elsevier, Amsterdam 2004.
- [6]Modern Aspects of Bulk and Thin Film Preparation, edited by N. Kolesnikov and E. Borisenko

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.**

Datum zadání: 28.11.2014

Datum odevzdání: 20.04.2015


prof. Ing. Miroslav Kurs, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou práci (dále jen DP) se ověřují vědomosti a znalosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originální zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originální zadání DP student obdrží na své oborové katedře

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následující za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahující citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právníké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následujících doporučené úpravy – písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm; levý – 3cm, pravý – 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen – u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit kvalifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci studen odevzdá ve dvou knihařsky vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

Nahoře: *Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace*

Uprostřed: **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické podobě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2014/2015.

Ostrava 4. 11. 2014



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.

Děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

Prohlášení


Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona; bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežné prohlášení

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně.

V Ostravě


.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá počítačovým modelováním růstu monokrystalů křemíku metodou Czochralskiho v magnetickém poli využívanou firmou ON Semiconductor Czech Republic. Teoretická část práce je zaměřena na obecný popis křemíku, jeho charakteristických vlastností a základní atributy potřebné pro polovodičový průmysl. Dále jsou jmenovány technologické postupy vedoucí ke vzniku monokrystalu křemíku a využití magnetického pole k optimalizaci procesu. K výzkumu vlivu magnetického pole na hotový produkt byl využit počítačový software, za jehož pomoci se hledal recept pro tvorbu krystalů o žádaných parametrech. Praktická část práce podává pohled na srovnání výsledků simulačního softwaru a reálných výsledků získaných z experimentálně vyrobených krystalů.

Klíčová slova

Křemík, Czochralskiho metoda, monokrystal, magnetické pole, počítačové modelování a simulace

Abstract

This diploma thesis deals with computer modeling of the growth of single crystal silicon by Czochralski method in a magnetic field which is utilized by ON Semiconductor Czech Republic. The theoretical part is focused on general description of silicon, its basic characteristics and attributes needed for the semiconductor industry. Below are also appointed technological processes leading to the formation of single crystal silicon and the use of magnetic fields to optimize the process. A computer software was used to investigate the influence of magnetic field on the final product. The practical part provides a view of the comparison of the results of simulation software and real results obtained from experimentally produced crystals.

Keywords

Silicon, Czochralski method, single crystal, magnetic field, computer modeling and simulations

Poděkování

Na tomto místě bych velice rád poděkoval všem, kteří mi jakýmkoli způsobem pomáhali při realizaci této diplomové práce. Velké díky patří panu prof. Jaromíru Drápalovi a doc. Janu Šikovi za odbornou konzultaci a korekturu textu. V neposlední řadě děkuji své milované přítelkyni za dlouholetou podporu nejen ve studiu, ale i osobním životě. Dále bych rád poděkoval celé své rodině za podporu při studiu. Nakonec chci poděkovat firmě ON Semiconductor Czech Republic za umožnění tvorby diplomové práce a za poskytnutí zázemí při její realizaci.

Obsah

1. Úvod.....	12
2. Literární rešerše.....	14
2.1 Křemík.....	14
2.1.1 Vstupní materiál pro výrobu monokrystalů křemíku	15
2.2 Czochralskiho (CZ) metoda výroby monokrystalického křemíku	16
2.2.1 Historie	16
2.2.2 Zařízení pro tažení monokrystalů křemíku (Czochralskiho tažička)	17
2.2.3 Technologický postup vzniku krystalu	19
2.2.4 Vlastnosti monokrystalu křemíku.....	30
2.3 Využití magnetického pole při Czochralskiho růstu křemíku (metoda MCZ)	32
2.3.1 Interakce magnetického pole s taveninou	33
2.3.2 Generování magnetického pole	34
2.4 Počítačové modelování CZ a MCZ růstu křemíku	36
2.4.1 Počítačové modelování a simulace obecně.....	36
2.4.2 Metoda konečných prvků	38
2.4.3 Základy počítačového modelování růstu krystalů	39
3. Praktická část	42
3.5 Výsledky a diskuze	43
4. Závěr	44
5. Seznam použité literatury.....	45
6. Seznam zkratk a symbolů	48

1. Úvod

Nejrozšířenějším materiálem pro výrobu elektronických součástek je křemík. Tento polokovový prvek se na Zemi vyskytuje v hojném zastoupení, přičemž hlavním surovinovým zdrojem pro jeho získání je křemenný písek (SiO_2). Následným chemickým zpracováním křemenného písku získáme vysoce čistý křemík, který je vhodným vstupním materiálem pro polovodičovou technologii. Pro získání potřebných vlastností požadovaných elektronickými součástkami, je zapotřebí vstupní vysoce čistý křemík ve formě polykrystalu převést na monokrystalickou formu. Struktura monokrystalu se vyznačuje pravidelným uspořádáním atomů, které se periodicky opakují v celém objemu ingotu.

V současnosti je nejpoužívanější metoda růst krystalů z taveniny na monokrystalickém zárodku (Czochralskiho metoda - CZ). Vstupní vysoce čistý polykrystalický křemík se uloží do křemenného kelímku, který se vloží do zařízení umožňující křemík roztavit. Následně se do taveniny ponoří monokrystalický zárodek a při vhodných teplotních podmínkách dochází na jeho konci ke krystalizaci. Celý proces tavení a růstu krystalu se odehrává v ochranné atmosféře argonu.

Ve výsledném monokrystalickém křemíku nalezneme jak žádoucí příměsi (dopant, kyslík), tak nežádoucí (kontaminanty). Kyslík se uvolňuje z křemenného kelímku a následně se přes taveninu dostává do vyrostlého krystalu. Zdrojem uhlíku jsou grafitové díly uvnitř zařízení na tažení krystalu (tzv. tažička). Vzhledem k vyhovujícím obsahům uhlíku ve vypěstovaných krystalech ve firmě ON Semiconductor Czech Republic bude jeho vliv na krystal v této práci zanedbán.

Diplomová práce je zaměřena na počítačové modelování růstu monokrystalů křemíku metodou Czochralskiho v magnetickém poli s využitím simulačního programu CGSim. Jedná se o metodu standartního CZ procesu rozšířenou o působící magnetické pole, díky kterému se dají získat krystaly obsahující nízké koncentrace kyslíku nebo dosáhnout jeho uniformní rozložení [1].

Dále se práce zabývá postupy potřebnými pro vytvoření funkčního modelu v programu CGSim. Nalezneme zde návod pro vytvoření simulací, jejichž výstupem jsou výsledky blíží se reálným fyzicky naměřeným na experimentálních krystalech. Důvodem zavádění simulačního programu je nejen ekonomické hledisko, ale také získání znalostí o procesu tažení. Simulace nám

pomáhají řešit problémy s defekty vznikající při výrobě krystalů a zároveň mají sloužit pro predikci zákazníkem požadovaných parametrů krystalu. Díky tomu by měla odpadnout nutnost tažení velkého množství experimentálních krystalů, které mají za úkol pomoci nalézt finální podobu receptu pro žádané parametry krystalu.

V závěru jsou rozebrány jednotlivé výhody, ale také úskalí, které s sebou simulace přinášejí.

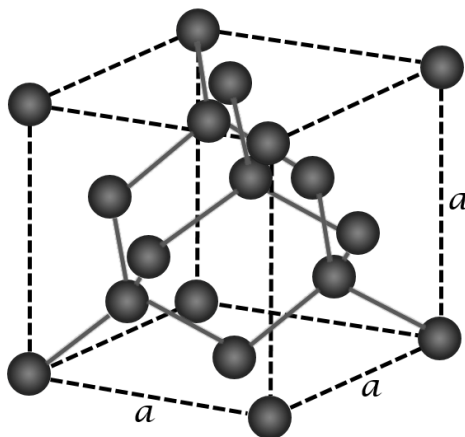
2. Literární řešení

V této části práce budou v několika podkapitolách popsány základní vlastnosti křemíku, jeho výroba a požadavky na něj kladené polovodičovým průmyslem. Dále bude rozebrána výroba monokrystalického křemíku metodou Czochralskiho a jeho modifikace s využitím magnetického pole. Poslední částí této kapitoly bude základní charakteristika počítačového modelování CZ a MCZ (angl. Magnetic Czochralski) růstu monokrystalů křemíku.

2.1 Křemík

Křemík (lat. Silicium) je po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře s obsahem 28%. V periodické soustavě prvků jej nalezneme ve čtvrté skupině. Jedná se o polokov, který je díky svým elektrickým vlastnostem využíván pro polovodičový průmysl. Elementární křemík se přírodě nevyskytuje a jeho největší zastoupení nalezneme ve sloučeninách s kyslíkem, jež jsou velmi stabilní. Naopak sloučeniny křemíku s ostatními prvky jsou obvykle nestabilní a rychle se rozkládají [1, 2].

Křemík krystalizuje ve stejné struktuře jako diamant. Jedná se o mřížku diamantového typu (Obr. 2.1), která vznikne ze dvou plošně centrovaných kubických mřížek navzájem posunutých o $1/4$ tělesové úhlopříčky. Každý atom křemíku má čtyři sousedy, se kterými tvoří kovalentní vazbu. Krystalová mřížka křemíku obsahuje $5 \cdot 10^{22}$ atomů/cm³ a základní mřížkový parametr $a = 0,357$ nm [1, 3, 4]. Základní fyzikální vlastnosti křemíku nalezneme v následující tabulce (Tab. 2.1), ve které jsou uvedeny nejdůležitější parametry pro technologii výroby monokrystalického křemíku.



Obr. 2.1: Elementární buňka křemíku

Tab. 2.1: Základní fyzikální vlastnosti křemíku [2, 5].

Fyzikální vlastnosti	
Bod tání	1687 K; (1414 °C)
Hustota	2332 kg.m ⁻³
Hustota taveniny	2570 kg.m ⁻³
Tvrdost	6,5 (Mohsova stupnice)

2.1.1 Vstupní materiál pro výrobu monokrystalů křemíku

Základem pro získání kvalitního monokrystalického křemíku je vysoce čistý polykrystalický křemík. Výroba vstupního křemíku začíná u přírodního křemene, jenž se redukuje uhlíkem v obloukové peci při teplotě 2000 °C za přítomnosti železa jako katalyzátoru [1, 2]. Reakci popisuje následující rovnice.



Výsledkem této reakce je hutní křemík (Si^{H}), jehož čistota se pohybuje od 97 do 99 %. Získaný křemík o této čistotě stále nevyhovuje vysokým požadavkům na polovodičovou výrobu, a tak je potřeba jej podrobit dalšímu stádiu čištění. Metoda, která se využívá pro rafinaci hutního křemíku, se nazývá Siemensův postup. Princip spočívá v působení chlorovodíku na surový křemík ve fluidním reaktoru za vzniku trichlorsilanu [1, 2].



Trichlorsilan se po rafinaci destilací termicky rozkládá v redukčním prostředí při teplotě kolem 1100 °C s následnou depozicí polykrystalického křemíku na zárodečné jádro.



Výsledkem procesu jsou vyrobené tyče polykrystalického křemíku, které jsou následně separovány na menší kusy. Čistota křemíku dosažená touto metodou je až 12N (tedy 99,9999999999%) a úroveň nečistot se pohybuje na hranici ppt (parts per trilion – tj. na 1 trilión (10^{12}) atomů základní látky připadá 1 atom příměsi). O světovou produkci polykrystalického křemíku se stará několik hlavních výrobců: Hemloc, Rec Silicon, MEMC (USA); Wacker Chemie (SRN), Tokuyama (JAP), Mitsubishi (USA a Japonsko) [1, 2, 6].

Kromě vstupního polykrystalického křemíku je třeba také uvést, že pro samotný proces tažení je zapotřebí monokrystalický zárodek (válec o průměru nad 1 cm a délky nad 10 cm). Zárodky se vyrábějí metodou Czochralského tažením s požadovaným průměrem, popřípadě se vyřezávají z větších krystalů za pomoci trubičkového vrtáku obsahujícího diamantový prášek. Mezi požadavky kladené na zárodky patří nejen vysoká čistota, ale také krystalografická orientace s přesností několika minut [1].

2.2 Czochralského (CZ) metoda výroby monokrystalického křemíku

V současné době existuje velké množství technologií sloužících k přípravě krystalů. Pro výrobu monokrystalů křemíku je nejpoužívanější metoda krystalizace z tavenin, která díky svým nesčetným výhodám našla nejširší uplatnění pro výrobu krystalů v masovém měřítku. Tato metoda vychází ze základních zákonitostí směrové krystalizace. Jedna z modifikací metod krystalizací z tavenin je Czochralského (CZ) metoda výroby monokrystalického křemíku, druhá z využívaných metod je bezkelímkové zonální tavení („floating zone“ – FZ) [1, 7].

Diplomová práce vznikla ve spolupráci s firmou ON Semiconductor Czech Republic, která se zabývá výrobou krystalů již zmíněnou CZ metodou. V následujících kapitolách se tedy práce převážně omezí na popis této metody.

2.2.1 Historie

Historie vzniku polovodičových součástek sahá do 20. let 20. století. Na samém počátku vývoje se pro polovodičový průmysl využívalo germanium. Křemík se na scéně objevil až v 50. letech 20. století a od té doby je dominantním prvkem. Předním výrobcem vysoce čistého polykrystalického křemíku byla firma Siemens. Vyčištěný křemík pomohl vědcům z Bellových laboratoří vytvořit metodu zonálního tavení (FZ), což mělo za následek nárůst produkce monokrystalového křemíku. Mezi lety 1959 – 1969 vzrostla produkce krystalu touto metodou z 22 kg na 14 tun [8, 9].

Prvními experimenty s růstem krystalů snadno tavitelných kovů se zabýval J. Czochralski roku 1916. K objevu, který se mu podařilo dosáhnout, došlo údajně náhodou, když si při práci omyllem namočil pero do kelímku s taveninou kovu, jehož krystalizaci právě sledoval. Po vytažení

pera z taveniny si na jeho špičce povšiml tenkého drátku, u kterého po následné analýze zjistil, že je monokrystalický.

Dalším významným mezníkem byl rok 1946, ve kterém se vytvořil tým zaměřený na vývoj tranzistoru. J. Bardeen, W. Brattain, W. Shockley vyrobili v Bellových laboratořích první tranzistor. Důsledkem těchto pokusů byl požadavek na monokrystalický materiál.

V roce 1948 se G. K. Teal a J. B. Little zabývali růstem monokrystalů germania a o několik let později i přípravou monokrystalů křemíku za použití metody krystalizací z taveniny. První monokrystal křemíku se jim podařilo vytáhnout roku 1949 [10]. Pro své pokusy použili monokrystalický zárodek s danou krystalografickou orientací. Řízením rychlosti tažení, rotace kelímku i krystalu, dosáhli definovaného rozložení dopantu.

První zmínka o Czochralskiho metodě se objevila roku 1951 na univerzitě v Manchesteru. Pojmenoval jí tak ve své knize („Crystal Growth“[11]) H. E. Buckley a toto označení se používá dodnes. Poslední stěžejní modifikaci metody zavedl roku 1959 W. Dash, který do výroby implementoval zúžení krystalu po protavení zárodku. Toto opatření má za následek eliminaci přenosu dislokací ze zárodku do rostoucího krystalu. Od roku 1985 je CZ metoda dominantní technologií a dnes se touto cestou vyprodukuje 95% celosvětové produkce monokrystalů křemíku [1, 9, 12].

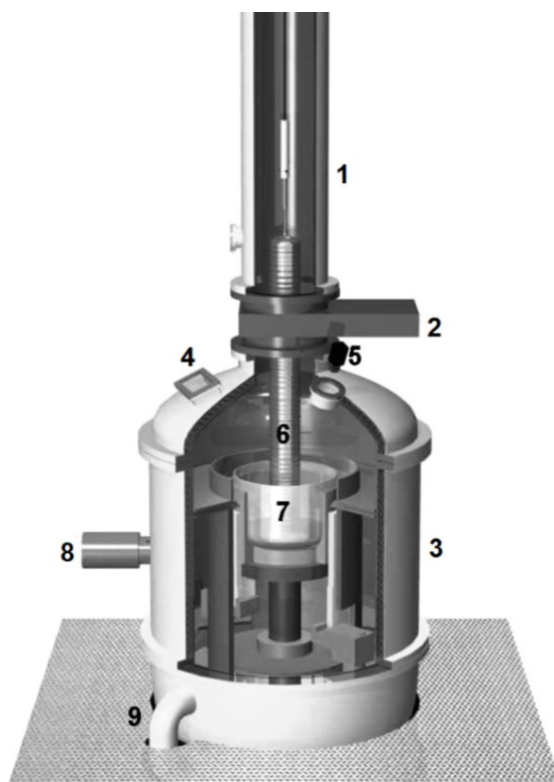
2.2.2 Zařízení pro tažení monokrystalů křemíku (Czochralskiho tažička)

Zařízení (Obr. 2.2), ve kterém dochází k roztavení polykrystalického křemíku a jeho následné krystalizaci za vzniku monokrystalu, se nazývá tažička (angl. puller). Základem zařízení jsou dvě komory oddělené klapkou. V dolní komoře se nachází grafitová topná zóna a křemenný kelímek, které slouží pro roztavení vsádky a růst krystalu. Úkolem horní komory je vytvářet prostor pro vyrostlý krystal. Díky oddělovací klapce lze zavzdušnit horní komoru při roztavené vsádce v dolní komoře. To umožňuje nejen vyjmutí krystalu, ale také vložení nebo výměnu zárodku, popřípadě legujícího přípravku („legovací ampule“). Pláště obou komor jsou tvořeny dvěma ocelovými stěnami, mezi kterými dochází k průtoku vody. Rozdíl teplot chladicí vody mezi vstupem a výstupem je přibližně 5 °C [1, 13].

Na vrcholu horní komory je umístěn vstup pro lanko nebo hřídel, na jehož dolním konci je umístěn držák zárodku. Výhodou použití hřídele namísto lanka je přesné řízení - nastavení otáček,

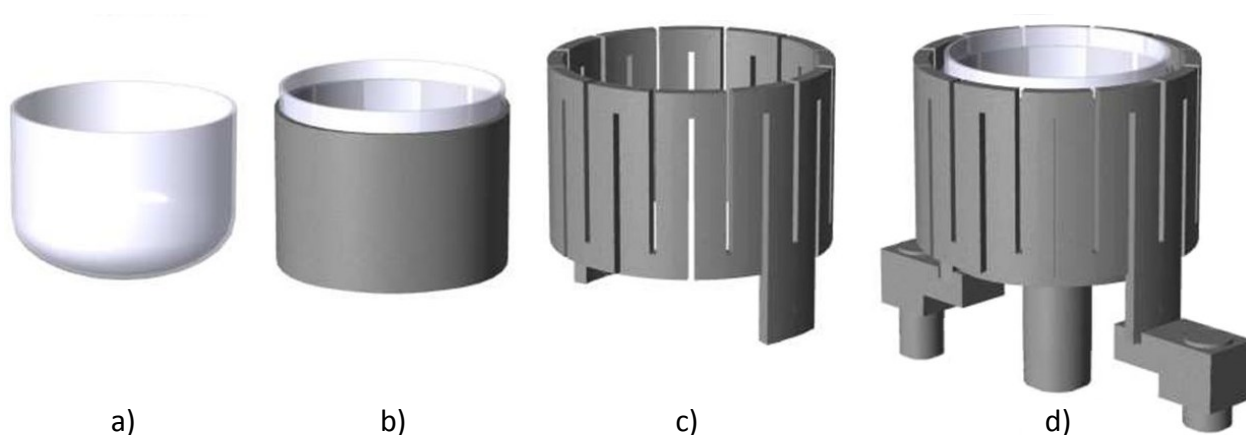
bez setrvačných sil působících u lankového zavěšení. Nevýhodou je možnost vzniku lomu v místě zárodku při nerovnoměrném pohybu hřídel. Tažička vybavená hřídelí je finančně nákladnější a zároveň má větší nároky na prostor (hřídel se vysouvá nad tažičku). Z uvedených nedostatků je zřejmé, že je v praxi nepoužívanější lankové řešení.

Celý proces tažení se odehrává v ochranné atmosféře vysoce čistého argonu (6N a více) s tlakem v řádu desítek milibarů (10^3 Pa). K vyčerpání velkého objemu obou komor se využívá kombinace několika vývěv (např. rotační vývěvy, Rootsovy vývěvy, membránové suché vývěvy) s rychlostí odčerpávání 500 a více m^3/h . Průtok argonu je usměrněný od jeho přívodu v horní části horní komory po jeho odtah na dně dolní komory. Pro případ, že je potřeba oddělit horní komoru těsnicí klapkou, je dolní komora vybavena samostatným přívodem argonu. Choulostivé části tažičky (průzory a spodní hřídel, na které stojí kelímek s taveninou) jsou nezávisle oplachovány argonem. O regulaci tlaku v komoře se stará vakuový ventil [1].



Obr. 2.2: Zařízení pro růst monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou. (1) horní komora, (2) oddělovací klapka, (3) dolní procesní komora, (4) průzor, (5) optické zařízení pro kontrolu průměru, (6) tažený krystal, (7) křemenný kelímek, (8) pyrometr – měření teploty, (9) odvod argonu a ostatních plynných zplodin [9]

Topná zóna se skládá z grafitových dílů. Hlavním prvkem, který vytváří potřebné teplo je aktivní grafitové topidlo (Obr. 2.3c - meandrovitý tvar) s odporem v desítkách mΩ. Topidlo je umístěno na aktivních patkách (Obr. 2.3d), které jsou připojené k elektrické síti. Průchodem proudu (přibližně 2000 A) se topidlo zahřívá na teplotu kolem 2000 °C. Kromě samotného topidla se v topné zóně nachází stínící prvky, které mají za úkol minimalizovat ztráty a pomáhají vytvářet homogenní teplotní pole uvnitř topné zóny. Všechny tyto součásti jsou umístěny kolem křemenného kelímku (Obr. 2.3a) usazeného v grafitovém kelímku (Obr. 2.3b) s naloženou vsádkou pro tavení [1, 13, 14].



Obr. 2.3: Složení topné zóny: a) křemenný kelímek, b) grafitový kelímek, c) grafitové topidlo, d) uložení všech součástí [13]

Složení konkrétní topné zóny a volba materiálů jednotlivých konstrukčních prvků je zásadní součástí technologie, jež má největší vliv na úspěšné řízení procesu bezdislokačního růstu krystalu. Geometrické uspořádání součástí musí zároveň vyhovovat usměrněnému proudění argonu. Nesmí docházet k žádným nežádoucím turbulencím, které by mohly zanášet nečistoty do taveniny [1].

2.2.3 Technologický postup vzniku krystalu

V následujících odstavcích bude popsán konkrétní proces tažení monokrystalů křemíku do průměru 150 mm, nicméně je postup obdobný i pro tažení krystalů větších průměrů.

2.2.3.1 Příprava vsádky

Celý proces začíná vložením polykrystalického křemíku do křemenného kelímku. Při vkládání vsádky je potřeba dodržet určité postupy, které pomohou zajistit optimální průběh roztavení vsádky. Na dno kelímku se umísťují menší kousky polykrystalického křemíku a na ně se pokládají větší kusy tak, aby plocha styku křemíku se stěnou kelímku byla minimální. Tím se sníží pravděpodobnost nežádoucího přitavení polykrystalického křemíku ke stěně křemennému kelímku.

Hmotnost vsádky je závislá na rozměru konkrétní topné zóny. V Tab. 2.2 jsou vypsány typické hmotnosti vsádek pro daný rozměr topné zóny a výsledný průměr krystalu [1].

Tab. 2.2 Velikosti vsádek vzhledem k velikostem topné zóny s výsledným průměrem krystalu [1]

Průměr topné zóny [" ~ (mm)]	Hmotnost Vsádky [kg]	Průměr krystalu [mm]
16 ~ (400)	až 45	150
18 ~ (450)	až 80	150
24 ~ (600)	až 150	200
40 ~ (1000)	až 400	300

Příprava vsádky se odehrává v čistých prostorech z důvodu zamezení možné kontaminace nežádoucími prvky. Křemenný kelímek s nachystanou vsádkou se vkládá do tažičky na grafitový kelímek, jehož úkolem je mechanicky podpírat křemenný kelímek, který při vysoké tavíci teplotě měkne. Grafitový kelímek je posazen na grafitové misce, jež je spojena se spodní hřídelí (nerezová ocel), která má za úkol otáčet kelímkem.

Z tažičky s připravenou vsádkou je následně odčerpán vzduch na mezní tlak 0,01 mbar (1 Pa) a vakuová těsnost je ověřena testem natékavosti. Tento test spočívá v měření změny tlaku uvnitř komory v závislosti na čase, při zavřeném vakuovém ventilu i přívodu argonu. V případě, že tlak vzroste nad požadovaný limit, není zařízení vakuově těsné a tato netěsnost musí být nalezena a odstraněna. Pro identifikaci netěsnosti se využívá „ofuku“ tažičky heliem s jeho následnou detekcí uvnitř tažičky. Při zahájení tavby ve vakuově netěsné komoře hrozí vznik par a kyslík reaguje s taveninou, čímž je ohrožen bezdislokační růst monokrystalu křemíku [1].

2.2.3.2 Rztavení a legování vsádky

Před samotným rztavením vsádky je nejdříve nutné ji vyžít. Tento postup je nutný pro odplynění povrchu polykrystalického křemíku a grafitových dílů. Tavení vsádky začíná od spodní části kelímku, kde z malých kusů polykrystalického křemíku začne vznikat tavenina, ve které se následně začnou tavit větší kusy. Pro dosažení optimálního procesu tavení se využívá postupného zajištění kelímku do topné zóny. Během procesu tavení se příkon na topidle pohybuje kolem 100 kW (pro 400 mm topnou zónu). Velikost potřebného příkonu se mění v závislosti na velikosti dané topné zóny.

V případě, že tavení neprobíhá podle požadovaného průběhu, může docházet k přitavování kusů polykrystalického křemíku ke stěně křemenného kelímku, což může mít za následek poškození stěny kelímku. Dalším rizikem je možné odloupení přitaveného kusu a jeho pád do již rztavené vsádky, následkem čehož může tavenina výplíchnout a poškodit tak grafitové díly v topné zóně. Pokud tyto kusy zůstanou na stěně po celou dobu tavby, snižuje se výtěžnost procesu a přesnost legování. Zachycené kusy mohou zhoršovat homogenitu teplotního pole a proudění plynů, což zhoršuje podmínky bezdislokačního růstu.

Rztavená vsádka se musí stabilizovat z důvodu ustálení proudění a teplotních poměrů v tavenině. Stabilizace trvá přibližně hodinu a po jejím skončení se může přejít k procesu tažení. V této fázi lze legovat vsádku příslušným dopantem [1].

Legovat vsádku je možné dvěma způsoby. První možností je vložení dopandu (Bóru - teplota tání 2100 °C [14]) do připravené vsádky. Přidaný bór se v tavenině rozpustí, což je dáno jeho schopností tvořit s křemíkem roztok – platí pro nízké koncentrace. Druhou variantou je legování taveniny, jež se používá pro arsen ($t_t = 817\text{ °C}$; $t_s = 613\text{ °C}$), fosfor ($t_t = 590\text{ °C}$; $t_s = 417\text{ °C}$) a antimon $t_t = 630\text{ °C}$) [1]) (Pozn. t_t – teplota tání, t_s – teplota sublimace). V případě, že by se tyto prvky (As, P) vložily do nachystané vsádky, došlo by k jejich odpaření dříve než k rztavení křemíku. Z tohoto důvodu se využívá speciální ampule (vyrobené z vysoce čistého křemenného skla – Obr. 2.4), do které se vloží dopanty a naplněná ampule se zavěsí za držák zárodku v zavzdušněné horní komoře. Následně se komora uzavře, odsaje se vzduch a napustí se argonem. Ampule je poté spuštěna do spodní komory, kde se její otevřený konec ponoří přibližně 1-2 cm pod hladinu taveniny. V ampuli (Obr. 2.4a) dochází k odpařování dopantu, který putuje k povrchu

taveniny, kde difunduje do jejího objemu. Ampule je navržena tak, aby nedocházelo k nežádoucí kondenzaci par dopantu na jejích stěnách a úniku par do procesní komory a aby účinnost procesu byla co nejvyšší. Ampule (Obr. 2.4b) určená pro legování antimonem, má jinou geometrii z důvodu odlišného způsobu dopravy legury do taveniny. Antimon má nízkou teplotu tavení a při zahřátí se v ampuli rozpustí a steče do taveniny.



Obr. 2.4: Ampule pro legování a) arsenu a fosforu, b) antimonu

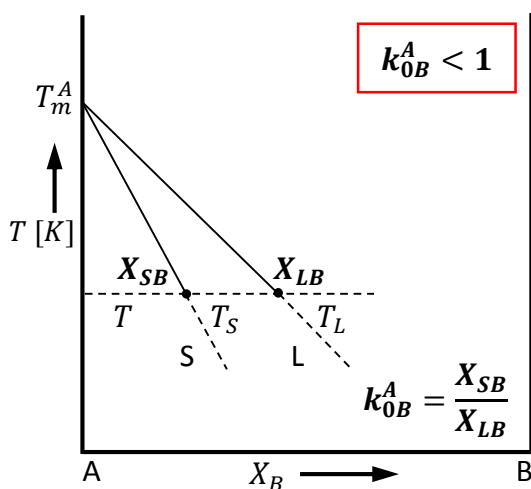
Pro výrobu slabě legovaných krystalů s měrným odporem vyšším než $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ je zapotřebí pouze malého množství dopantu (mg). Vážení takto malého množství sebou nese vysoké riziko vzniku chyby a následná manipulace by byla obtížná. Z těchto důvodů se pro legování využívá kousků křemíku více legovaného krystalu s příslušným dopantem. Tyto kousky se přidávají přímo do chystané vsádky [1].

Fyzikální principy rozdělování příměsí mezi tuhou a tekutou fází

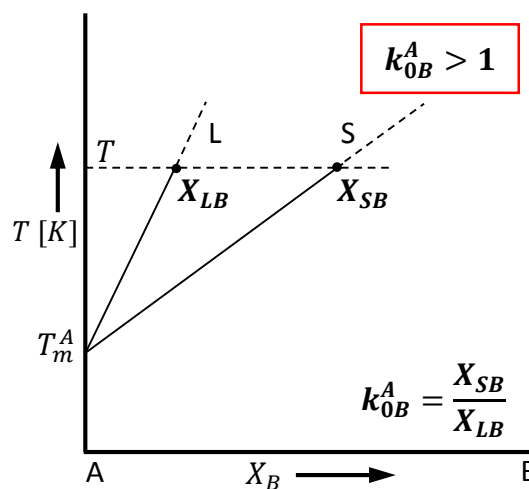
Koncentrační poměry při procesu tuhnutí slitin lze hodnotit pomocí příslušných rovnovážných stavových diagramů binárních či polykomponentních systémů. Mírou rozdělování příměsí mezi krystalem (tuhou fází) a taveninou (tekutou fází) představuje rovnovážný rozdělovací koeficient příměsí B v základní látce A – viz Obr. 2.5. Ten je definovaný jako izotermní poměr ($T = T_S = T_L$) koncentrace příměsového prvku B v tuhé fázi X_{SB} (solidu) a v kapalně fázi X_{LB} (likvidu).

$$k_0 = k_{0B}^A = \frac{X_{SB}}{X_{LB}} \quad (2.4)$$

Koncentrace se uvádí buď v molárních zlomcích anebo je vyjádřena procentuálně (at. %, mol. %). V rovnici (2.4) je symbolem X označena koncentrace v procentech, písmenem C je uváděna koncentrace obecně. Označení k_{0B}^A znamená, že se jedná o charakter rozdělování příměsového prvku B v základní látce A. Pro tyto výpočty je kapalná fáze považována za homogenní taveninu a pevná fáze za homogenní tuhý roztok. To znamená, že v tuhém roztoku α (základní složky A – např. čistoty 6N) je rozpuštěn příměsový prvek B v rozsahu vysokých koncentrací (s obsahem příměsi 1 ppm, tedy $1 \cdot 10^{-4}$ %). Jedná se o typické obsahy legujících prvků při výrobě krystalů [7, 16]



a) Příměs B snižuje teplotu tání prvku A



b) Příměs B zvyšuje teplotu tání prvku A

Obr. 2.5: Definice rovnovážného rozdělovacího koeficientu (křivky solidu a likvidu jsou pro zjednodušení zakresleny jako přímky, neodpovídají realitě) [16]

Rovnovážný rozdělovací koeficient nabývá hodnot buď $k_{0B}^A < 1$ u systémů, v nichž příměsový prvek B snižuje teplotu tání základní složky A (Obr. 2.5a). U systémů ve kterých příměsový prvek B zvyšuje teplotu tání je hodnota rozdělovacího koeficientu $k_{0B}^A > 1$ (Obr. 2.5b). Rozdílná rozpustnost příměsí a nečistot v tavenině a krystalu vede v souvislosti s přenosovými jevy, k přerozdělování prvků matrice A a příměsí B. Takto vznikají při krystalizaci různé segregační mikro- i makronehomogeneity, jenž mohou negativně ovlivňovat vlastnosti pevné fáze. V křemíku mají všechny příměsi hodnotu rozdělovacího koeficientu nižší než jedna.

Rovnovážný rozdělovací koeficient příměsí v základních prvcích popřípadě sloučeninách slouží k:

- předpovědi rozdělování příměsí při krystalizaci,
- umožňuje posoudit vhodnost provádění zonální či směrové krystalizace k přípravě vysoce čistých látek,
- objektivnímu řízení krystalizačních procesů při rafinaci,
- řízenému mikrolegování příměsí při pěstování krystalů,
- výpočtu koncentračního přechlazení v tuhoucím materiálu na rozhraní krystal-tavenina, čímž lze predikovat růstovou strukturu,
- určení šířky intervalu krystalizace, který je nutný při řízení výrobních procesů technických slitin klasickým nebo nepřetržitým litím [7].

2.2.3.3 Proces tažení monokrystalu

Fyzikální principy krystalizace z taveniny

Jak bylo již zmíněno v úvodu kapitoly, Czochralskiho (CZ) metoda výroby monokrystalického křemíku je proces tažení založený na mechanismu krystalizace z taveniny. Všeobecně se procesy krystalizace zabývá klasická termodynamika. Molární volnou energii (ΔG) je možné určit pomocí Gibbsova – Helmholtzova vztahu, kterou popisuje rovnice:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.5)$$

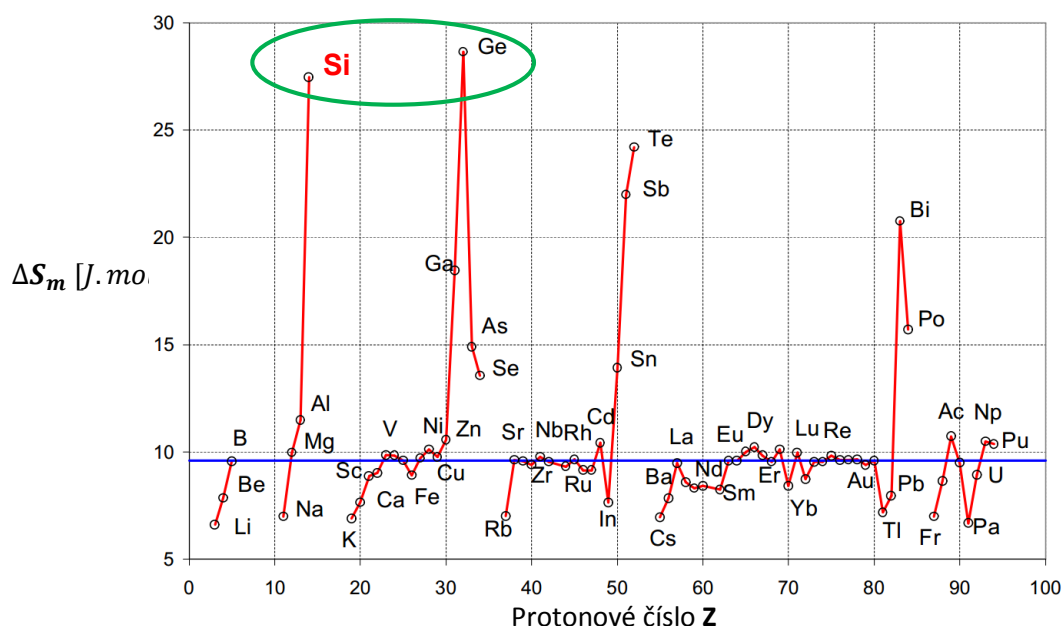
Principem metody je přechod látky ze stavu kapalného (likvidu - L) do stavu pevného (solidu - S). Během fázových přeměn dochází u čisté jednodokomponentní látky (křemíku) ke skokové změně termodynamických veličin (molární entalpie fázové transformace - ΔH , molární entropie fázové transformace - ΔS) za konstantní teploty transformace T . Pro přeměnu skupenství likvidus – solidus lze entropii tání látky určit ze vztahu:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]. \quad (2.6)$$

ΔH_m – molární entalpie tání látky [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T_m – teplota tání látky [K]

Podle Richardsova pravidla je pro elementární polovodiče křemík a germanium (včetně dalších polovodičových sloučenin) hodnota entropie $\Delta S_m \approx 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (pro Si je $\Delta S_m = 27,45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) – viz Obr. 2.6. Naproti tomu většina kovů má entropii $\Delta S_m \approx 9,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Hodnoty entropie tání jsou významné při začleňování atomů na fázovém rozhraní krystal – tavenina. Vysoká hodnota ΔS_m u polovodičů vytváří rovinné rozhraní a naopak její nízká hodnota (nižší energetická bariéra - ΔS_m) u kovů znamená rozhraní zvrásněné, což má za následek vysokou koncentraci poruch v krystalech kovů a slitin [7, 16].



Obr. 2.6: Entropie tání prvků v závislosti na protonovém čísle [16]

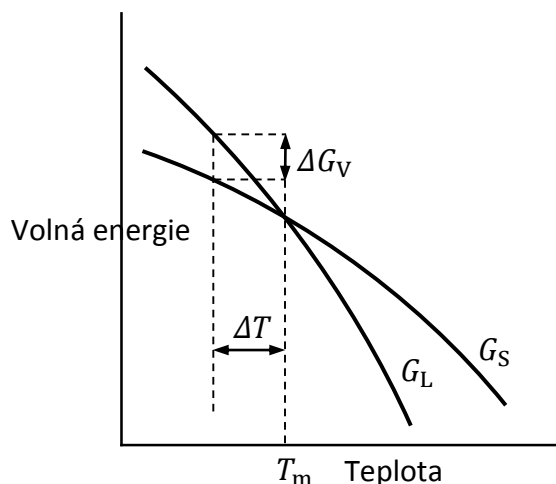
Podmínky rovnováhy pro krystalizační procesy při změně teploty jsou dány rovností Gibbsových izotermických potenciálů pro taveninu G_L a tuhou fázi G_S . Při teplotě vyšší než je teplota tavení (T_m) je stabilnější tekutá fáze (Obr. 2.7). Naopak při teplotě nižší než T_m je stabilnější fáze pevná. Změnu volné energie při přechodu taveniny do tuhé fáze lze popsat rovnicí:

$$\Delta G_V = G_L - G_S. \quad (2.7)$$

Tento rozdíl energií je hnací silou, která určuje změnu skupenství. Teplotní přechlazení ΔT představuje hodnotu podkročení rovnovážné teploty likvidu T_L :

$$\Delta T = T_m - T. \quad (2.8)$$

Uvedené základní termodynamické podmínky změny skupenství však nejsou dostačující. O vlastním počátku fázových přeměn rozhodují kinetické faktory.

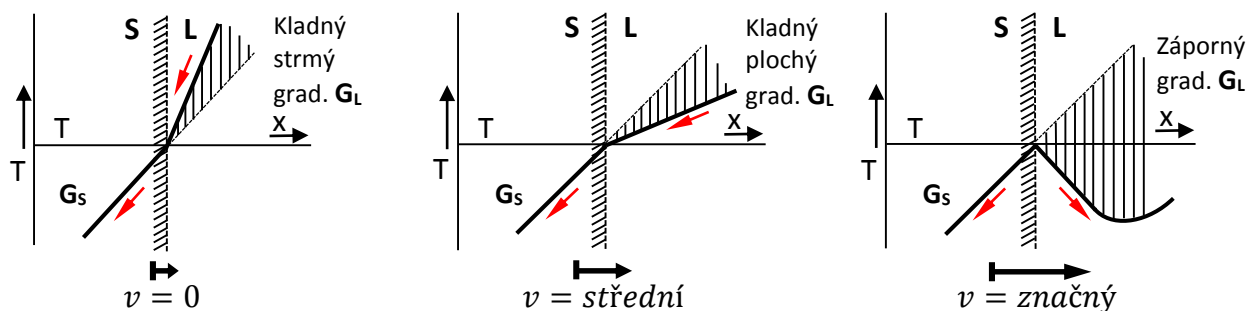


Obr. 2.7: Závislost objemové volné energie G_V tuhé a kapalně fáze na teplotě [16]

Kinetika krystalizace se skládá ze dvou na sobě nezávislých dějů. Prvním z nich je nukleace neboli vznik krystalizačních zárodků (homogenní nebo heterogenní nukleace). Druhým dějem je růst krystalů neboli rychlost přemísťování různých typů fázového rozhraní krystal – tavenina. Rozhraní může být v závislosti na teplotním a koncentračním gradientu buď rovinné, buněčné anebo dendritické. Každý z uvedených dějů je množina dílčích dějů, ve kterých vždy ten nejpomalejší limituje rychlost celého hlavního děje. Většina těchto dílčích dějů jsou tepelně aktivovaným procesem, to znamená, že energetické bariéry jsou překonávány tepelným pohybem aktivovaných atomů nebo jejich skupin [15].

Při krystalizaci probíhá na fázovém rozhraní nejen vlastní transformace (nukleace), ale také transportní pochody ve fázích, které se podílejí na fázové přeměně. Během krystalizace je na fázovém rozhraní likvidus – solidus transportována jak vlastní hmota krystalizující látky s hmotnostními i koncentračními změnami, tak energie (entalpie tání), která se při krystalizaci uvolňuje. Pro plynulý růst krystalu je zapotřebí zabezpečit stálý odvod skupenského tepla tuhnutí od přiléhající oblasti fázového rozhraní, čehož se dosáhne při určitém teplotním gradientu v tavenině (G_L) a krystalu (G_S). Během tuhnutí čisté látky je krystalizační rychlost přeměny v (Obr. 2.8) dána odvodem tepla od rozhraní. Na fázovém rozhraní mohou vznikat dva odlišné typy odvodu tepla, které zásadně ovlivňují proces krystalizace. V prvním případě je teplotní gradient v solidu i likvidu kladný. Znamená to, že je teplo odváděno pouze tuhou fází (krystalem). Takového mechanismu odvodu tepla je dosaženo pomalou rychlostí růstu, za vzniku rovinného rozhraní, na

němž probíhá řízená krystalizace. V případě, že je teplotní gradient v tavenině záporný, dochází na rozhraní k dendritickému růstu krystalů [7].



Obr. 2.8: Schéma teplotních gradientů ($G_{L,S} - [K.cm^{-1}]$) v krystalu (S) a tavenině (L) v blízkosti fázového rozhraní při krystalizaci. Červené šipky označují směr odvodu krystalizačního tepla od rozhraní [7].

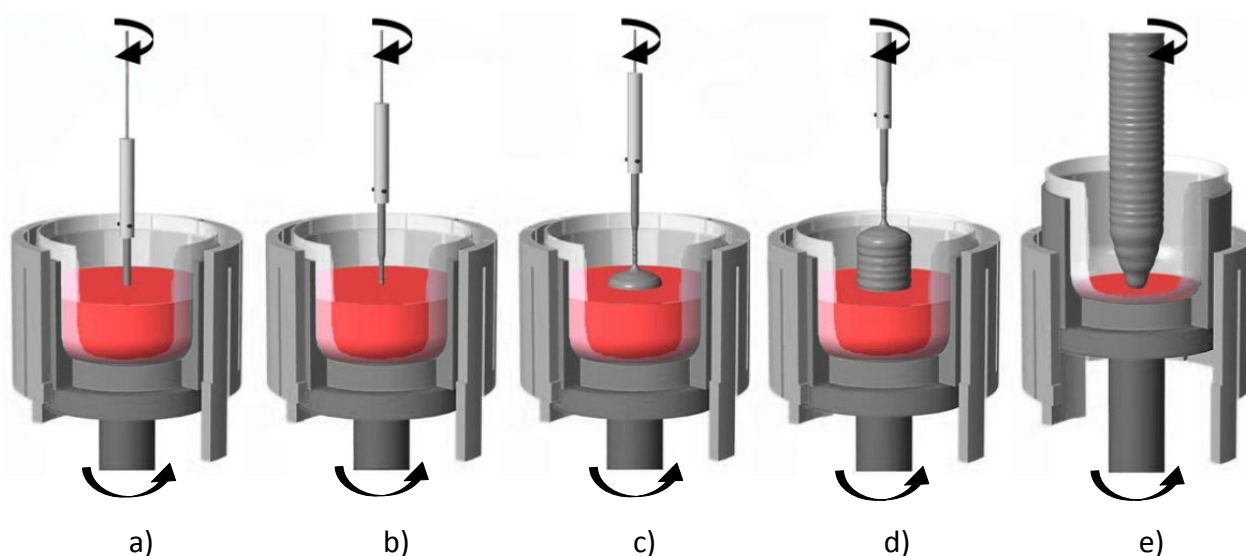
Z obrázku 2.8 je patrné, že teplotní gradient (G_L) je kladný, je-li před rovinou krystalizace vyšší teplota než na fázovém rozhraní. Naopak záporný teplotní gradient znamená nižší teplotu před rovinou krystalizace než je teplota krystalizace a tavenina je přechlazena.

Technologie výroby

Proces tažení krystalu započne při ponoření zárodku monokrystalického křemíku (Obr. 2.9a) do stabilní taveniny. Teplota v místě kontaktu musí být mírně pod teplotou tání křemíku a následně se v menisku objeví „růstové body“. Podle typu orientace nalezneme různý počet těchto bodů. U krystalografické orientace (100) se vyskytují 4 a jsou rovnoměrně rozloženy po 90° na obvodu ingotu. Krystaly s orientací (111) mají 6 růstových bodů (resp. 3 + 3 růstové body v průmětu rovin {111}), přičemž jednotlivé body v každé trojici svírají úhel 120° a trojice jsou mezi sebou navzájem posunuty o 60° . Na hotovém ingotu jsou viditelné „švy“, případně fazety. U orientace (100) nalezneme 4 a u orientace (111) jsou pozorovatelné 3 fazety.

Po natavení zárodku následuje zvýšení růstové rychlosti, čímž se dosáhne zúžení (Dashovo zúžení – průměr krystalu 2 - 5 mm, délka 2 - 5 cm), které slouží k eliminaci dislokací vzniklých při teplotním šoku během ponoření zárodku do taveniny (Obr. 2.9b). Při dodržení vhodných podmínek již následně nedochází ke generaci nových dislokací.

Další fází procesu tažení je vytvoření hlavy ingotu, neboli rozšíření krystalu na požadovaný průměr (Obr. 2.9c). Pro dosažení požadovaného průměru je zapotřebí snížit růstovou rychlost na desetiny mm/min a po získání potřebné šířky se naopak rychlost růstu zvedne na hodnoty nad 1 mm/min a postupně krystal přechází z hlavy (Obr. 2.9d) do válcové části ingotu („tělo“ krystalu). Mezi těmito fázemi procesu dochází nejen ke změně průměru, ale také ke změně velikosti fázového rozhraní, čímž se mění množství skupenského tepla krystalizace, které je odváděno rostoucím krystalem. Důsledkem těchto tepelných relací je změna tvaru fázového rozhraní z konvexního na konkávní směrem do krystalu. Tvar fázového rozhraní má zásadní vliv na radiální nehomogenní rozložení příměsí [1, 13].



Obr. 2.9: Znázornění procesu tažení monokrystalu křemíku v důležitých krocích. a) ponoření zárodku, b) vytvoření Dashova zúžení, c) růst hlavy ingotu, d) růst těla ingotu, e) růst konce ingotu – špice [13].

Abychom získali vhodné podmínky pro bezdislokační růst, je zapotřebí dodržet optimální teplotní gradienty u fázového rozhraní a stabilní proudění taveniny v křemenném kelímku. Mezi nejčastější příčiny ztráty bezdislokačního růstu patří: změna teplotního pole, přítomnost heterogenních částic na fázovém rozhraní, třepání hladiny taveniny, skokové změny rotace nebo rychlosti tažení. Dislokace, které vzniknou z kteréhokoliv popsaného důvodu, mají tendence se šířit skluzem zpět do krystalu až na vzdálenost velikosti průměru ingotu. Díky průzoru ve spodní komoře tažičky má obsluhující operátor možnost sledovat proces tažení, přičemž vznik dislokací

lze rozpoznat podle změny povrchu krystalu. Typickým projevem ztráty bezdislokačního růstu je přerušení nebo zmizení některého z růstových švů a celkovou změnou povrchu krystalu.

Poslední fází procesu tažení je vytvoření koncové části krystalu tzv. špice (Obr. 2.9e), která započne při vytažení přibližně 90% hmotnosti původní vsádky. K dosažení zúžení je zapotřebí zvednout rychlost tažení, přičemž za ideální se považuje oddělení krystalu přesně na konci špice. Důvodem pro tuto fázi procesu je zamezení vzniku dislokací, resp. zamezení šíření dislokací, které nevyhnutelně vznikají v důsledku tepelného šoku provázeného při oddělení ingotu od taveniny. Z vyrostlého krystalu je pro další zpracování důležitá pouze válcová část, přičemž hlava, špice a zbytek křemíku v kelímku (nebo dislokační části krystalu) patří do odpadu. V případě prokázání nezávadnosti vyřazeného materiálu je možnost jej zpětně použít jako součást vsádky pro další tavbu (tzv. remelt) [1, 12].

2.2.3.4 Řízení procesu

Cílené řízení procesu tažení monokrystalu křemíku je dosažení zákazníkem požadovaných hodnot krystalu. Řízení má 7 základních stupňů volnosti (konkrétní hodnoty závisí na konstrukci dané topné zóny):

1. Rychlost tažení krystalu
2. Otáčky kelímku
3. Otáčky krystalu
4. Posuv kelímku
5. Tlak argonu v komoře
6. Průtok argonu
7. Příkon topidla

V současné době je řízení procesu plně automatizované. Do řídicího počítače je zadán program („recept“) postupu tažení, který je podporován několika regulačními smyčkami. Mezi základní regulační smyčky patří:

- **Ratio** – rychlost tažení je spojena s posuvem kelímku tak, aby pozice hladiny taveniny vůči topné zóně zůstala během procesu růstu krystalu konstantní.
- **Řízení průměru** – pro řízení průměru se využívá změna rychlosti tažení krystalu a kamerový systém, který je zaostřen na meniskus (zářící kroužek, který vzniká díky vztlínající tavenině,

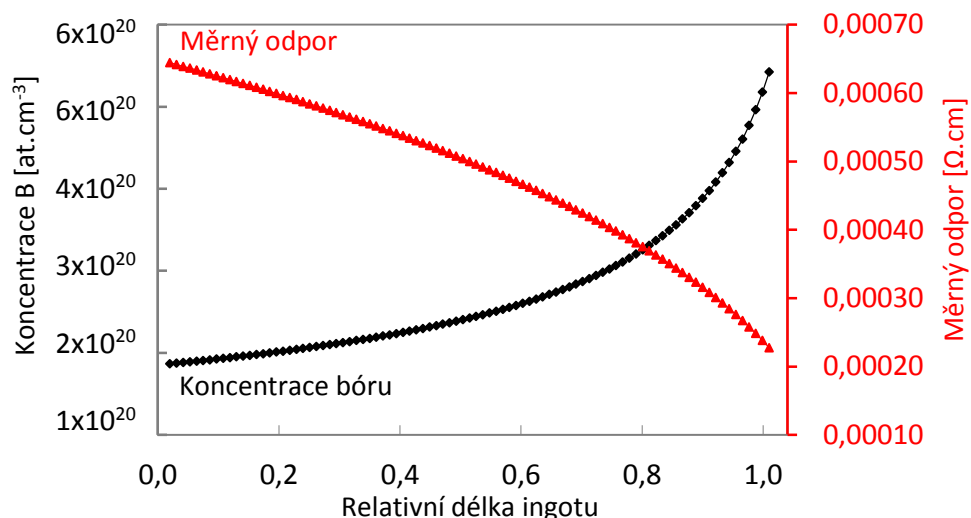
pod jehož úhlem se odráží záření ze stěny rozžhaveného křemenného kelímku). V případě změny průměru krystalu reaguje regulační smyčka odpovídající změnou rychlosti tažení.

- **Řízení příkonu** – nepoužívá se pro přímou regulaci průměru krystalu z důvodu velké tepelné setrvačnosti topné zóny a taveniny. Pro řízení příkonu se využívá naprogramování změny příkonu odpovídající úbytku taveniny a posuvu kelímku. Měření teploty je realizováno pyrometrem umístěným na průzoru dolní komory (viz Obr. 2.2) [1].

2.2.4 Vlastnosti monokrystalu křemíku

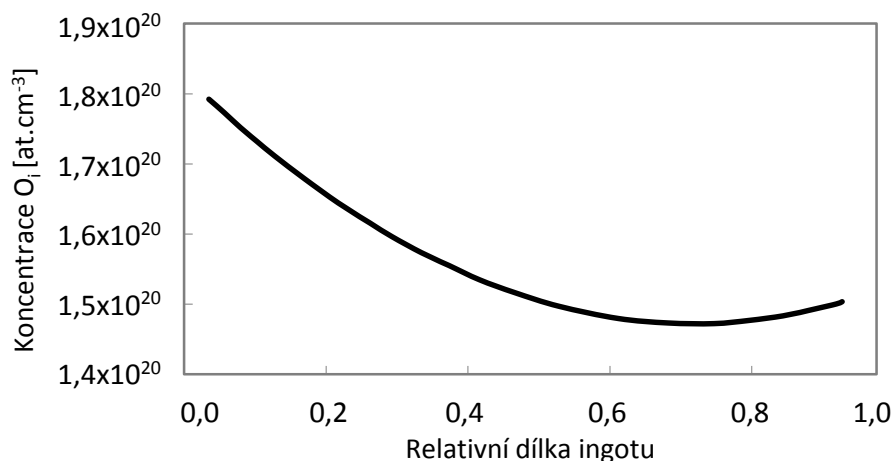
Základní specifikované parametry monokrystalů křemíku vyrobených Czochralského metodou jsou dány požadavky technologie výroby polovodičových součástek. Patří mezi ně:

- **Krystalografická orientace a průměr krystalu** – dnes tvoří produkci krystalů výhradně orientace (111) a (100). Ostatní typy orientací jsou součástí výzkumu.
- **Druh dopantu** – určuje typ vodivosti. Nejpoužívanější dopant pro dosažení vodivosti typu „p“ (akceptor) je bór. Pro získání vodivosti typu „n“ (donor) jsou krystaly legovány fosforem, arsenem nebo antimonem. Volba dopantu je závislá na následném zpracování, které souvisí s difuzními vlastnostmi jednotlivých prvků. Koncentrace legujících prvků v hotovém krystalu závisí na jejich množství ve vsádce a na hodnotě rozdělovacího koeficientu. Pro každý legující prvek je tato hodnota specifická.
- **Měrný elektrický odpor (rezistivita)** – je závislý na koncentraci legujících prvků (Obr. 2.10), jejichž distribuce se na délce krystalu mění díky rozdělovacímu koeficientu. Měrný odpor se měří čtyřbodovou sondou s daným postupem podle ASTM norem.



Obr. 2.10: Závislost koncentrace bóru a měrného odporu na relativní délce krystalu (0 = začátek krystalu, 1 = konec krystalu)

- **Obsah kyslíku** – atomy kyslíku se v krystalu nachází v intersticiálních polohách. Rozpustnost kyslíku v křemíku je nejvyšší v blízkosti teploty tání a s klesající teplotou klesá. Uvolněné atomy kyslíku se shlukují a vytváří precipitáty, které mohou způsobovat žádoucí pnutí. Množství kyslíku má zásadní vliv na objemovou getraci – záchyt atomů kovů v okolí precipitátu. S ohledem na technologii lze obsah kyslíku v konečném krystalu ovlivnit. Závislost koncentrace kyslíku na relativní poloze v krystalu lze vidět na Obr. 2.11 – tvar křivky je silně závislý na receptu konkrétního krystalu, případně na využití magnetického pole[1].

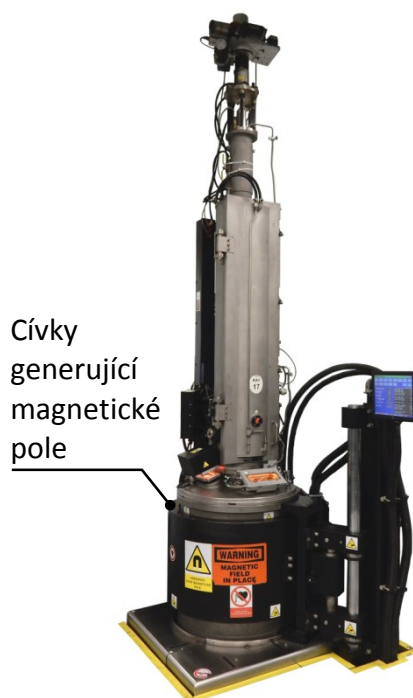


Obr. 2.11: Závislost obsahu kyslíku na relativní délce krystalu u standartního CZ procesu

2.3 Využití magnetického pole při Czochralskiho růstu křemíku (metoda MCZ)

Hlavní motivací pro zavedení magnetického pole do procesu tažení, bylo potlačení turbulencí v tavenině a získání krystalů s lepší mikroskopickou homogenitou příměsí. První zmínka o využití magnetického pole v procesu růstu krystalu byla představena roku 1966. Nezávisle na sobě ji prezentovali Utech a Fleming [17] a Chedzey a Hurle [18]. Praktické experimenty se začaly provádět na konci 70. let. Vědci na základě svých pokusů zjistili, že se obsahy kyslíku lišily u několika krystalů, které vyrostly na zdánlivě podobných tažičkách. Prvním předpokladem byl vliv rozdílného směru rotace kelímku, jenž měl mít za následek diferenci získaných výsledků. Při bližším studiu se zjistilo, že na vině bylo rotující magnetické pole generované topným tělesem napájeným třífázovým proudem [8].

V roce 1981 se vědci z firmy Sony v Japonsku zabývali růstem krystalů ve staticky příčném magnetickém poli vytvořeném externím elektromagnetem. Během následujících let se výzkum zaměřil na pozorování účinků působícího magnetického pole na růst krystalů křemíku.



Obr. 2.12: Czochralskiho tažička vybavená cívkami generující magnetické pole – jedná se o model tažičky, ve které byly vypěstovány krystaly, z nichž se odebíraly vzorky pro experimentální část diplomové práce.

2.3.1 Interakce magnetického pole s taveninou

Vliv působení magnetického pole na roztavený křemík vychází z interakce mezi magnetickým polem a elektrickým proudem indukovaný pohybem vodivé taveniny uvnitř magnetického pole. Indukovaný proud slouží k tlumení rychlostního pole v tavenině. Velikost tlumení je dána velikostí Lorentzovy síly podle následujícího vztahu:

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (2.9)$$

kde \mathbf{J} představuje indukovaný proud a \mathbf{B} je magnetická indukce. Indukovaný proud lze vyjádřit pomocí rozšířeného Ohmova zákona:

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \quad (2.10)$$

kde \mathbf{u} je rychlost proudění, σ je elektrická vodivost a \mathbf{E} je intenzita elektrického pole. Elektrické veličiny \mathbf{J} a \mathbf{E} lze pomocí Maxwellových rovnic odstranit, čímž se získá vztah pro časovou změnu magnetické indukce [8]:

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \dot{\mathbf{B}} = \nabla \times (\mathbf{u} \times \mathbf{B}) - (\mu_0 \sigma)^{-1} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) \quad (2.11)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua. Rovnice popisuje časový vývoj magnetického pole v důsledku interakce s proudící vodivou kapalinou. První člen rovnice popisuje difúzi, postupné pronikání magnetického pole do tekutiny, které převládá při malé vodivosti kapaliny. Koeficient $(\mu_0 \sigma)^{-1}$ bývá označován jako magnetická difuzivita. Druhý člen rovnice vyjadřuje unášení indukčních čar magnetického pole proudící kapalinou – bývá označováno jako zamrzání indukčních čar do proudící kapaliny. Pro vodivé kapaliny bývá dominantní druhý člen rovnice [19].

Mezi důležité materiálové parametry patří magnetické Reynoldsovo a Prandtlovo číslo. Magnetické Reynoldsovo číslo popisuje rovnice:

$$\text{Re}_m = \sigma \mu_0 U d \quad (2.12)$$

kde U je charakteristická rychlost proudění a d odpovídá d - rozměrnému prostoru. Jedná se o poměr proudění a magnetického koeficientu difuze na pravé straně rovnice (2.11). Při růstu krystalů z taveniny je Reynoldsovo číslo $\ll 1$. To znamená, že mechanický tok taveniny vychyluje magnetické siločáry pouze nepatrně. Magnetické Prandtlovo číslo lze vyjádřit vztahem:

$$\text{Pr}_m = \nu / \nu_m \quad (2.13)$$

kde $\nu_m = (\sigma\mu_0)^{-1}$ si lze představit jako koeficient difuze magnetického pole, jehož hodnota je typicky vysoká pro kapalný kov a velikost Prandtlova čísla je $Pr_m \ll 1$ (obvykle v řádech 10^{-6}) [8].

Je třeba také doplnit, že výše uvedené rovnice neslouží k podrobnému popisu celé problematiky, nýbrž k vytknutí důležitých vazeb potřebných pro pochopení souvislostí mezi jednotlivými body diplomové práce. Nízké hodnoty Re_m a Pr_m pomáhají zjednodušit soustavu Navierových - Stokesových diferenciálních rovnic, které slouží k popisu proudění nestlačitelné tekutiny [20]. Vědci Baumgartl a Müller [21] poukázali ve své práci na hloubku výše popsané problematiky, kterou se podrobně zabývá vědní obor magnetohydrodynamika (angl. magnetohydrodynamics – MHD) [8].

Chování taveniny při Czochralského růstu krystalů je díky geometrii natolik komplikované, že jedinou možností jsou výpočty pomocí metody konečných prvků.

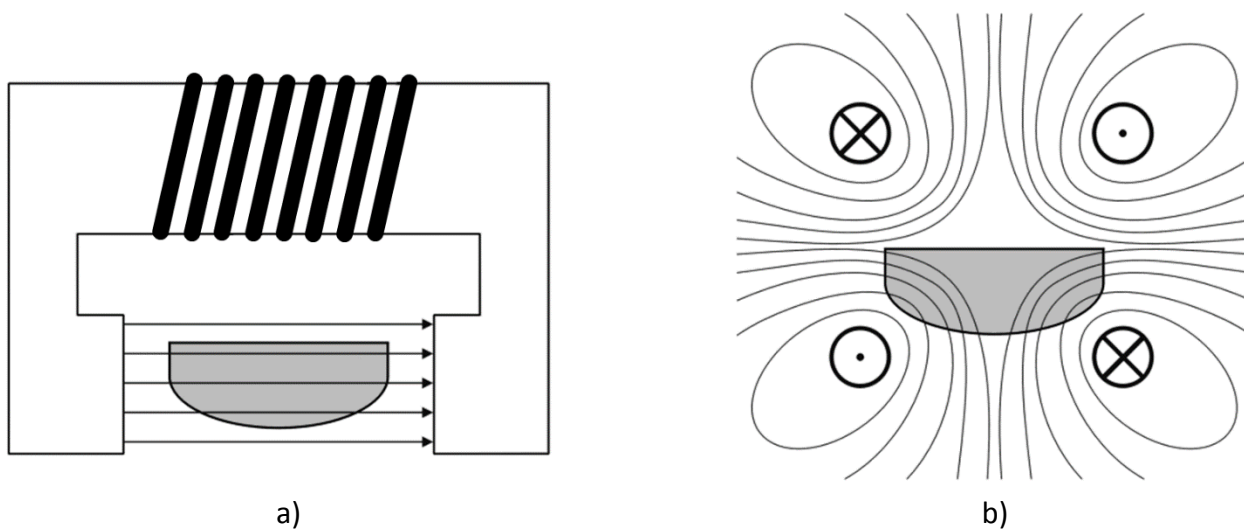
2.3.2 Generování magnetického pole

Zkušenosti získané při počátku výzkumu ukázaly, že užitečná velikost magnetického pole se pohybuje v rozmezí 500 – 5000 gaussů (0,05 – 0,5 tesla). Magnetické pole musí být generováno ve velkém objemu, čehož se dosáhne dostatečně velkou cívkou umístěnou kolem ocelového chlazeného pláště topné zóny – viz Obr. 2.12. Magnetické pole se může vytvářet buď odporovým elektromagnetem, nebo supravodivým magnetem. U odporového elektromagnetu je rozhodující hodnota odporu jak pro velikost získaného magnetického pole, tak ztrát vznikajících na vedení. Mezi hlavní výhody odporového elektromagnetu patří cena, náklady na provoz, jednoduché ovládání a možnosti modifikace. Při analýze nákladů bylo zjištěno, že od určité kritické velikosti tažičky je výhodnější využít ke generaci magnetického pole supravodivých magnetů. Nevýhodou tohoto řešení je nutnost chlazení kapalným heliem [8].

2.3.2.1 Konfigurace magnetického pole

Po rozsáhlém výzkumu různých druhů konfigurací magnetických polí se ustálilo používání dvou modifikací. Průmyslové využití našlo horizontální neboli příčné magnetické pole (Obr. 2.13a) a magnetické pole generované dvěma opačně nabitými cívkami (angl. bývá označováno jako cusp field – viz Obr. 2.13b). Horizontální magnetické se využívá převážně při růstu krystalů velkých průměrů z velkých vsádek a naopak druhé modifikace se využívá pro malé průměry [1, 8].

Zavedení magnetického pole do procesu tažení zvýší počet stupňů volnosti, což rozšiřuje možnosti procesu. Nevýhodou je složitější technologie výroby, která klade větší požadavky na kontrolu.



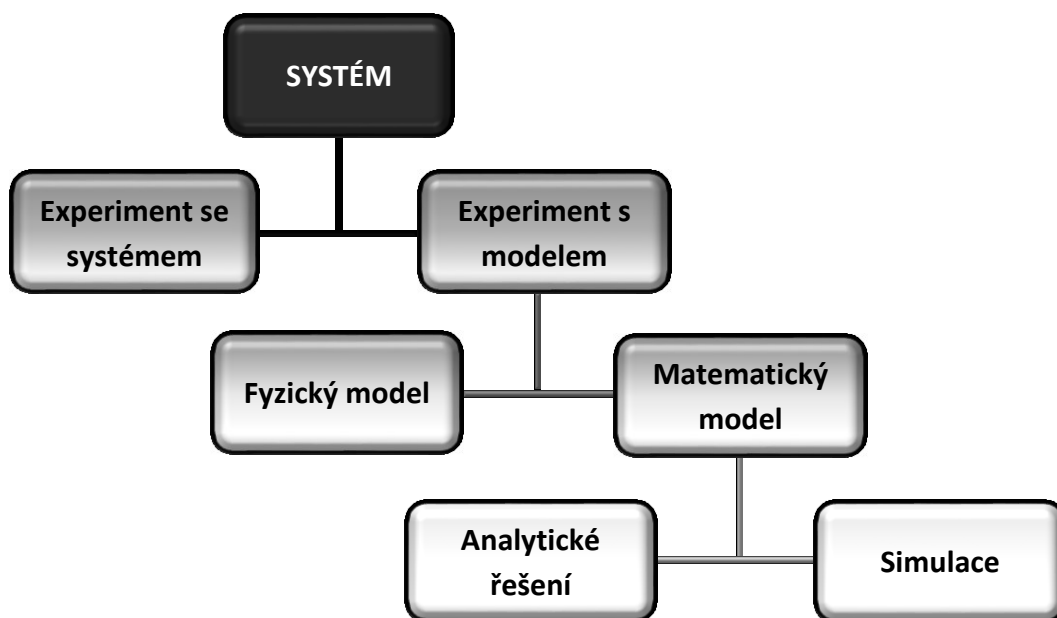
Obr. 2.13: Schematické znázornění používaných modifikací generovaných magnetických polí: a) příčné magnetické pole a b) magnetické pole vytvářené dvěma opačně nabitými cívkami – toto řešení je používáno firmou ON Semiconductor [1].

2.4 Počítačové modelování CZ a MCZ růstu křemíku

Růst monokrystalů křemíku je komplexní proces, během kterého dochází současně k přenosu tepla, hmoty a zároveň probíhá fázová přeměna a segregace příměsí. Czochralského tažidla s rostoucím krystalem představuje nestacionární systém s kontinuálně se měnící geometrií v trojrozměrném prostoru. Fyzikální popis takto složitýho systému je komplikovaný a analytické řešení je možné pouze pro značně zjednodušené modely. Experimentální popis lze provést pouze v omezené míře z důvodu časové a ekonomické náročnosti. Proto se k výzkumu a vývoji procesu růstu krystalů využívá počítačového modelování a simulací [1].

2.4.1 Počítačové modelování a simulace obecně

Pod pojmem modelování se rozumí experimentální proces, který slouží k získávání informací o jednom systému za pomoci využití jiného systému – modelu. Systémem se rozumí soubor elementárních částí (prvků), které mají mezi sebou vzájemné specifické interakce. Model také představuje systém a této podobnosti se využívá při modelování. Největší přínos modelování spočívá v tom, že informace získané o daném systému jsou výhodnější, rychlejší a často i ekonomičtější získávány experimentováním na jejich modelech, než originálech. Systém lze obecně studovat podle následujícího schématu [22].



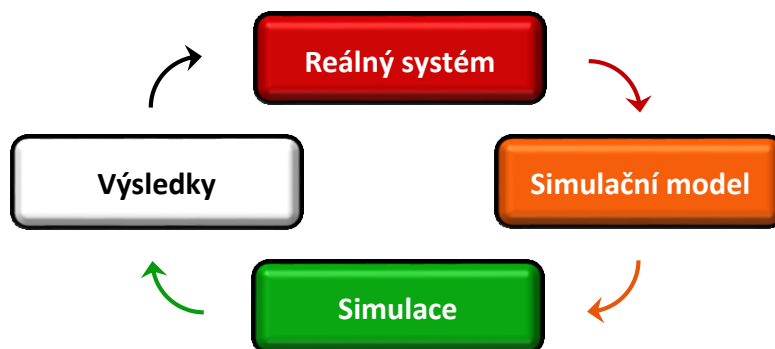
Obr. 2.14: Schematické znázornění obecného principu studia libovolného systému [22]

Podstatou modelování je náhrada zkoumaného systému jeho modelem (přesněji: systémem, který jej modeluje), jejímž cílem je získat pomocí pokusů s modelem informaci o původním zkoumaném systému.

Pro složitější systémy, u nichž je typická velká rozsáhlost, neúplnost daných informací, kvalitativní charakter parametrů, velká dynamičnost probíhajících procesů a složitý charakter vztahů mezi prvky systému je třeba komplexní analýzy. Modelování pro složité systémy probíhá v několika krocích:

1. Vytvoření abstraktního modelu – ten je formulován na základě zjednodušeného popisu zkoumaného systému.
2. Vytvoření simulačního modelu – vzniká zápisem abstraktního modelu pomocí programovacího jazyku (simulačního programu).
3. Simulace – tedy vlastní experimenty s reprezentací simulačního modelu. Cílem je analýza chování systému v závislosti na vstupních parametrech. Simulace spočívá v opakovaném řešení modelu, prováděním simulačních běhů, při kterých jsou vyhodnocována vstupní data definující chování požadovaného systému. Simulační běhy se provádějí tak dlouho, dokud nejsou získány dostatečné informace o systému nebo pokud nebudou nalezeny takové hodnoty parametrů, pro které má systém požadované chování.

Simulace je tedy výzkumná technika, která slouží jako náhrada zkoumaného dynamického systému jeho simulátorem. Na simulátoru se provádí experimenty s cílem získat informace o původním zkoumaném dynamickém systému. V případě, že chování modelu neodpovídá předpokládanému chování originálu, je nutné model modifikovat s ohledem na získané informace, které byly získány pomocí předchozích simulací (Obr. 2.15).



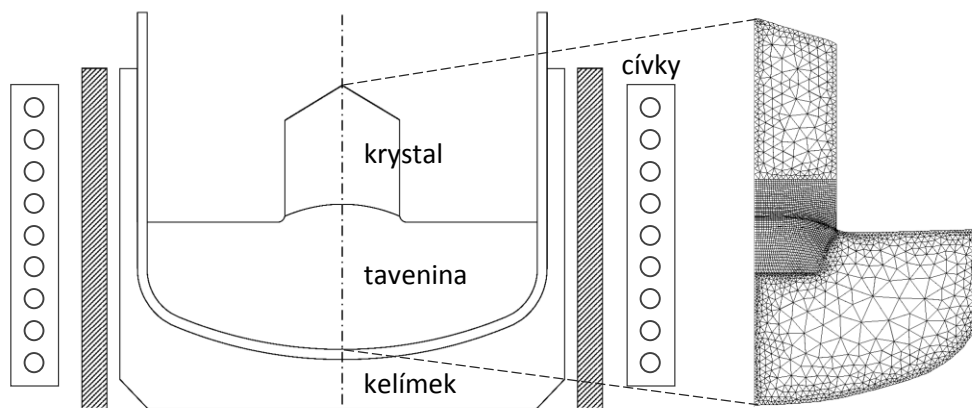
Obr. 2.15 Schéma postupu simulace reálného systému [22]

2.4.2 Metoda konečných prvků

Z řady matematických metod využitelných pro numerické výpočty je metoda konečných prvků (FEM – finite element method) v současnosti považována za nejúčinnější přibližnou metodu pro řešení systémů popsaných diferenciálními rovnicemi.

Principem metody je rozdělení analyzovaného objektu na konečný počet podoblastí – „konečných prvků“. Konečné prvky (elementy) mají pro rovinnou úlohu většinou tvar trojúhelníků (Obr. 2.16) nebo čtyřúhelníků. V prostorových úlohách se mohou využívat čtyřstěny, pětistěny, kvádry apod. Body spojující elementy se nazývají uzly. Řešení parciální diferenciální rovnice se v každém elementu aproximuje spojitou polynomickou funkcí. Ta je vyjádřena pomocí neznámých hodnot v uzlech a pomocí bázové funkce. Každá bázová funkce nabývá jednotkové hodnoty v jednom uzlu a nulové hodnoty v ostatních uzlech. Řešení rovnice na celém objektu je vyjádřeno jako suma součinů jednotlivých polynomických funkcí a příslušných bázových funkcí přes všechny elementy. Často se využívá Galerkinovy metody, při které jsou aproximující polynomické funkce na jednotlivých elementech stejné jako bázové funkce. Dosazením celkové aproximace do řešené rovnice se úloha převede na řešení soustavy lineárních (popř. nelineárních) algebraických rovnic pro hodnoty hledané funkce ve všech uzlech. Zavedením aproximace vzniká chyba – residuum. Metodou konečných prvků hledáme řešení, které residuum minimalizuje. Díky vhodné volbě bázových funkcí je matice soustavy řídká, tzn. obsahuje většinou nulové prvky. Řídkost matice snižuje nároky na paměť počítače a počet prováděných aritmetických operací. Mezi hlavní výhody metody konečných prvků patří možnost dokonale aproximovat vyšetřované těleso. Celý výpočtový proces lze na počítačích plně automatizovat včetně interpolace vstupních dat, generování sítě, sestavení a vyřešení soustavy algebraických rovnic, odhadu a posteriori chyby a grafického znázornění výsledků [1].

Počítačové simulace lze provádět na řadě komerčních nebo freeware nástrojích. Mezi nejpoužívanější patří např. FEMLAB, ANSYS, CALCULIX, OOFEM a mnoho dalších. Existují také programy, které jsou určeny převážně pro Cizhralského proces výroby monokrystalického křemíku. Patří mezi ně FEMAG, Crys Vun a v neposlední řadě CGSim. Poslední ze jmenovaných je nyní využíván firmou ON Semiconductor Czech Republic a všechny simulace vytvořené v rámci experimentální části diplomové práce byly provedeny právě za jeho pomoci.



Obr. 2.16: Na levé části obrázku je schematicky vyobrazen model topné zóny, kolem níž je soustava cívek generující magnetické pole. Na pravé části je ukázka triangulární sítě vytvořené programem CGSim. Síť slouží k potřebným výpočtům pro sledovanou oblast krystalu, taveniny a fázového rozhraní krystal – tavenina. Zobrazení je dvojrozměrné a vzhledem k osové symetrii se jedná o pravou polovinu objektu.

2.4.3 Základy počítačového modelování růstu krystalů

Cílem počítačového modelování jsou kontrola a predikce procesu růstu krystalu a pochopení vzájemného působení faktorů ovlivňující kvalitu výsledného krystalu. Vstupy a výstupy počítačové simulace jsou uvedeny v následující tabulce 2.3.

Simulační software musí být schopen předpovídat tvar krystalu včetně fázového rozhraní. Dále musí program zahrnovat nastavení procesních parametrů a modelování musí provádět provázaně pro všechny významné fyzikální děje v rámci celého procesu tažení monokrystalu.

Počítačové modelování růstu krystalů zaznamenalo v posledních letech výrazný pokrok, přesto jsou simulace stále provázeny řadou problémů. Tyto problémy jsou dány složitostí procesu růstu krystalů. Plynou z jeho časově závislého charakteru a množství časových a prostorových měřítek, která zahrnuje. Přestože se geometrie považuje za osově symetrickou, teplotní a proudová pole jsou často nesymetrická – trojrozměrná. Prostorová měřítka problému sahají od mřížkové konstanty zahrnuté ve vlastnostech krystalu, přes tenké mezní vrstvy v blízkosti fázového rozhraní a dalších povrchů, po makroskopické rozměry krystalu, topné zóny a celé tažičky. Uvážíme-li časová měřítka, proces růstu zahrnuje velmi rychlé jevy spojené se vznikem a reakcemi mřížkových defektů a naopak delší časové měřítka je spojeno s prouděním taveniny.

Nejpomalejší děje představují změny geometrie při tažení krystalu. Model nemůže postihnout děje probíhající v oblastech menších než je rozměr sítě modelu, nebo děje probíhající v intervalech kratších než časový krok simulace. Rozměr sítě a časový krok nemohou být libovolně zmenšovány, protože může dojít k neúměrnému nárůstu výpočetního času. Příliš hrubá síť nebo krokování naopak zvyšuje nepřesnost modelu a může způsobit i oscilace výsledků [1].

Tab. 2.3: Vstupní parametry potřebné pro vytváření simulací, přímé výsledky simulace a výstupy, které lze získat dalším zpracováním přímých výsledků [1].

Vstupy	Přímé výsledky	Další výstupy
<u>Geometrie tažičky a topné zóny</u> (Zjednodušený axiálně symetrický model vycházející z výkresové dokumentace.) <u>Fyzikální vlastnosti materiálů</u> (Tepelná vodivost, emisivita, měrná tepelná kapacita, hustota, elektrická vodivost. Pro křemík navíc: koeficient teplotní roztažnosti, skupenské teplo tání, teplota tání, úhel smáčení taveniny, dynamická viskozita a povrchové napětí taveniny.) <u>Procesní parametry</u> (Délka krystalu, hmotnost vsádky, rychlost tažení, rychlost rotace krystalu a kelímku, pozice kelímku, tlak a průtok plynu.)	Teplotní pole ve všech částech topné zóny, krystalu, tavenině a plynu. Proudové pole v tavenině a plynu. Tvar fázového rozhraní krystal-tavenina.	Rozložení mikrodefektů v krystalu. Rozložení příměsí v krystalu. Termomechanické napětí v krystalu.

2.4.3.1 Globální model

Mezi nejpoužívanější koncepty dnes patří tzv. globální modely. Tyto modely zahrnují celý systém tažičky. Simulují vzájemnou výměnu tepla mezi všemi částmi topné zóny a umožňují nastavit okrajové podmínky na vodou chlazeném plášti. Dále mohou zahrnovat modely proudění taveniny a plynu, zohledňují rychlost tažení, otáčky krystalu a kelímku. Největší důraz je kladen na provázané modelování fyzikálních dějů, které probíhají při růstu krystalů.

Primárním dějem při procesu růstu krystalů je přenos tepla v tažičce. Teplo vzniká v topidle průchodem elektrického proudu (napětí se pohybuje v řádu $\sim 10 - 100$ V, proud v řádu $\sim 1 - 20$

kA). Topidlo se zahřívá na teplotu až 1800°C, zářením se teplo přenáší na ostatní elementy topné zóny. Záření dopadající na povrch každého tělesa je zčásti odraženo a zčásti absorbováno a vedeno materiálem.

Úlohou topidla je udržovat křemík v roztaveném stavu. Teplota taveniny je během růstu krystalu mezi 1412 až 1550 °C. Nehomogenní rozložení teploty má za následek vznik sil, které spolu s rotací kelímku a krystalu vyvolávají proudění. V tavenině dochází ke konvekci (přenosu tepla pohybem taveniny) i kondukci (přenosu tepla vedením). S pohybem taveniny je přirozeně spojen také přenos hmoty včetně příměsí, především kyslíku z rozpouštějícího se kelímku a dopantů obsažených v tavenině. Při proudění vznikají v tavenině tenké přechodové vrstvy, které komplikují popis a modelování proudění.

Tažením zárodku z taveniny roste křemíkový krystal. Při krystalizaci na fázovém rozhraní krystal-tavenina se uvolňuje skupenské teplo krystalizace. Teplo je unášeno rostoucím krystalem a zároveň se v něm šíří vedením. Z povrchu krystalu je teplo vyzařováno a částečně odváděno proudícím plynem.

Rovnovážná rozpustnost příměsí v křemíku při teplotě tání je různá pro pevné a kapalné skupenství. Na fázovém rozhraní tak vzniká diskontinuita v hladkém průběhu koncentrace příměsí. V tenké difuzní vrstvě taveniny pod fázovým rozhraním vzniká výrazný koncentrační profil, s nímž jsou spojeny další jevy jako koncentrační přechlazení a nestabilita fázového rozhraní.

Volným prostorem tažičky proudí Ar, který ochlazuje krystal i topnou zónu a odnáší výpary z taveniny. Tlak Ar přímo ovlivňuje rychlost odpařování plynů z povrchu taveniny a proudění Ar ovlivňuje proudění v povrchové vrstvě taveniny, zejména v oblasti kontaktu taveniny s krystalem. Současné globální modely (platí i pro CGSim) zahrnují většinu výše popsaných fyzikálních dějů [1].

3. Praktická část

V praktické části diplomové práce bude popsán stručný návod na tvorbu modelu a simulací v programu CGSim. Největší pozornost bude věnována simulacím zaměřeným na fázové rozhraní krystal – tavenina a na množství kyslíku obsaženého v krystalu. V další části této kapitoly bude popsán odběr a příprava experimentálních vzorků a naladění modelů na skutečné výsledky. Na závěr budou zhodnoceny prediktivní schopnosti vytvořených modelů.

Z důvodu ochrany citlivých dat, vycházejících ze spolupráce s firmou ON Semiconductor Czech Republic s.r.o. je experimentální část diplomové práce vyhotovena v samostatné zprávě, která je uložena na katedře Neželezných kovů, rafinace a recyklace.

3.5 Výsledky a diskuze

V rámci experimentální části diplomové práce byly k dispozici výřezy ze dvou krystalů, které sloužily jako součást kvalifikace nového produktu a zároveň měly pomoci při nastavení využívaného softwaru pro budoucí optimalizaci MCZ procesu. Nově vytvářené simulace stavěly na odladěném funkčním modelu pro standartní CZ metodu. Zavedení magnetického pole do výpočetního modelu způsobilo změny, které bylo zapotřebí ošetřit, aby simulace znovu odpovídaly realitě. Mezi hlavní zásahy do modelu patřila změna generovaných sítí s ohledem na jejich definici u stěny kelímku a na fázovém rozhraní. Dále bylo zapotřebí zajistit správné hodnoty turbulentního Prandtlova čísla a WF weight, jež popisují chování taveniny jak v objemu, tak na stěně křemenného kelímku.

Pro získání konečných interpretovaných výsledku bylo zapotřebí více jak 150 simulací, přičemž průměrná délka jedné simulace byla mezi 5 a 6 hodinami výpočetního času. Po zpracování jednotlivých simulačních výstupů byly vyvozeny důsledky, na nichž stály úpravy modelu, a následovalo znovuspuštění simulací. Postupnými úpravami se překonávaly překážky mezi modelem a experimentálními daty získanými z dostupných částí vývojových krystalů.

Dosažené výsledky lze považovat za úspěšné. Rozdíl mezi simulačním modelem a reálnými daty leží v toleranci, a tak lze jako jedinou překážku vidět koncové části krystalu. Problematika týkající se proudění zbytkové taveniny je natolik komplikovaná, že nalézt možnost řešení přináší pouze delší výzkum. Nicméně nejdůležitější část krystalu odpovídá vytvořenému modelu.

4. Závěr

Cílem diplomové práce bylo vytvořit funkční simulační model pro Czochralského metodou tažení monokrystalů křemíku rozšířenou o působící magnetické pole. Všechny body zadání diplomové práce byly splněny v celém rozsahu.

V teoretické části práce byly uvedeny základní informace o křemíku, jeho vlastnostech a požadavcích, které jsou na něj kladené pro jeho využití v polovodičovém průmyslu. Následně byl uveden technologický popis zařízení, které slouží k výrobě monokrystalického křemíku. Literární rešerše obsahuje technologický postup vzniku krystalu a popis základních fyzikálních dějů provázených při krystalizaci. Poslední část popisuje základy počítačového modelování a principy, ze kterých vychází výpočetní program.

Praktická část je zaměřena na stručný návod tvorby simulačního modelu ve specializovaném softwaru CGSim, jež se zabývá řešenou problematikou. V rámci kvalifikace nového produktu firmou ON Semiconductor Czech Republic, s jejíž spoluprací práce vznikla, byly k dispozici experimentální krystaly. Na těchto krystalech byly odebrány vzorky, které sloužily k měření množství kyslíku a zjištění tvaru fázového rozhraní. Výsledky sloužily jako předloha pro odladění modelu. Na následujícím krystalu byly ověřeny prediktivní schopnosti modelu. Výsledky ukázaly poměrnou věrohodnost a korespondenci s reálnými daty. Model lze využít pro následnou optimalizaci MCZ procesu. Pro upřesnění je třeba doplnit, že je model naladěn pouze na specifické nastavení magnetu a v případě větších změn je třeba ověřit jejich následnou věrohodnost. Za zmínku stojí uvést rozdíl výsledků u koncové části krystalu. V případě získání lepších výsledků je třeba model dále ladit.

CGSim je možno dále využít nejen pro hledání správných receptů k dosažení požadovaných parametrů finálního krystalu, ale také pro budoucí optimalizaci celého procesu a detekci vad vznikajících při výrobě monokrystalů křemíku. Spektrum využití softwaru je rozmanité, čímž se z něj stává dobrý nástroj pro úsporu peněz a času.

5. Seznam použité literatury

- [1] PÁNEK, Petr, Lukáš VÁLEK, Michal LORENC a Jan ŠIK. *Fyzikální principy technologie výroby polovodičů* [online]. Brno, 2013 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: https://is.muni.cz/www/108960/trans/navody/skripta_technologie.pdf
- [2] ONDŘEJ, Sobotka. *Periodická tabulka: Křemík* [online]. 2009 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/14.html>
- [3] ROD, Carl. HyperPhysics. *Silicon Crystal Structure* [online]. Atlanta, Georgia, 2001 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/sili2.html>
- [4] VAVRUŇKOVÁ, Veronika. *Studium mikrostruktury tenkých vrstev a povrchů* [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/5836/Vavrunkova_PDF.pdf?sequence=1.
Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Pavol Šutta.
- [5] PERIODIC TABLE OF ELEMENTS: LANL: Silicon. *Los Alamos National Laboratory* [online]. 2014 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: <http://periodic.lanl.gov/14.shtml>
- [6] O'MARA, William C, Robert B HERRING a Lee P HUNT. *Handbook of semiconductor silicon technology: a reprint collection*. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, 1990, 795 s. ISBN 08-155-1237-6.
- [7] DRÁPALA, Jaromír a Miroslav KURSA. *Elektrotechnické materiály* [online]. Ostrava, 2012 [cit. 2015-02-12]. ISBN 978-80-248-2570-0. Dostupné z: <http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/ETMAT/Elektrotechnicke%20materialy.pdf>
- [8] HUBER, D. *The Development of Silicon in Europe*. In: HUFF, H., R. H TSUYA a U. GÖSELE. *Semiconductor Silicon 1998*. Pennington: The Electrochemical Society, 1998, s. 116-125. ISBN 1-56677-195-1.

- [9] VÁLEK, L., Růstové defekty v monokrystalech Czochralského křemíku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ, 2012. 88 s. Vedoucí prof. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.
- [10] FEIGELSON, Edited by R.S. *50 years progress in crystal growth: a reprint collection*. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2004. ISBN 04-445-1650-6.
- [11] DAVEY, W. P. *Crystal Growth*. H. E. Buckley. New York: Wiley; London. ISBN 10.1126/science.113.2940.533.
- [12] HURLE, Donald. *Crystal pulling from the melt*. New York: Springer-Verlag, 1993, ix, 148 p. ISBN 03-875-6676-7.
- [13] VPS, s.r.o. *Od křemene ke křemíkové desce: Výroba monokrystalů a křemíkových desek*. Piešťany, březen 2002. Interní firemní materiál zpřístupněný firmou ON Semiconductor.
- [14] PÁLENÍČEK, M. *Detekce a studium krystalových defektů v Si deskách pro elektroniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [15] ONDŘEJ, Sobotka. *Periodická tabulka* [online]. 2009 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/periodicka-tabulka.html>
- [16] DRÁPALA, Jaromír. *Metalurgie čistých kovů* [online]. Ostrava, 2008 [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: <http://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/cs/studium-a-vyuka/studijni-opory/637-Drapala-Metalurgie-cistych-kovu.pdf>
- [17] HP Utech and MC Fleming. J Appl. Phys. 69 (1966) 2021
- [18] HA Chedzey and DTJ Hurle. Nature. 210 (1966) 933
- [19] HLAVÁČKOVÁ, Irena. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. *Podstata a možnosti využití magnetohydrodynamického jevu* [online]. Praha [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: http://media1.webgarden.name/files/media1:50f86f2482929.pdf.upl/Hlavacova_hab_p_red_2011.pdf

- [20] POKORNÝ, Milan. *Navier - Stokesovy rovnice* [online]. 2014 [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: <http://www.karlin.mff.cuni.cz/~pokorny/NS.pdf>
- [21] J Baumgart and G Müller. Proc. 8th European Symposium on Materials and Fluid Sciences in Microgravity, April 1992. ESA Publication SP333 (1993) p 161
- [22] BEŇO, Jaroslav a Nikol ŠPIRUTOVÁ. *Počítačová Podpora Lití a tuhnutí odlitků* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2015-04-02]. ISBN 978-80-248-3355-2. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/07_Pocitacova_podpora_liti_a_tuhnuti_odlitku/Beno_Pocitacova_podpora_liti_a_tuhnuti_odlitku.pdf
- [23] STR IP HOLDING. *Crystal Growth Simulator, Software for Modeling of Crystal Growth from the Melt: Graphical User Interface Reference Guide*. Richmond, VA, USA, 2013.
- [24] *FT-IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers*. 2008. Madison, WI, USA. Dostupné také z: <http://www.thermo.com.cn/Resources/201007/271120772.pdf>

6. Seznam zkratek a symbolů

CZ	-	Czochralskiho metoda
MCZ	-	Magnetic Czochralski
CGSim	-	Crystal Growth Simulator
ppm	-	Parts per million
ppt	-	Parts per trillion
FZ	-	Floating zone
SiO ₂	-	Oxid křemičitý (křemenný písek)
a (m)	-	Mřížový parametr
Si ^H	-	Hutní křemík
HSiCl ₃	-	Trichlorsilan
HCl	-	Chlorovodík
t_t (K)	-	Teplota tavení
t_s (K)	-	Teplota sublimace
T_s (K)	-	Teplota solidu
T_L (K)	-	Teplota likvidu
X_{SB} (at. %, mol. %)	-	Koncentrace příměsového prvku B v tuhé fázi
X_{LB} (at. %, mol. %)	-	Koncentrace příměsového prvku B v kapalně fázi
k_0	-	Rovnovážný rozdělovací koeficient
k_{0B}^A	-	Rozdělování příměsového prvku B v základní látce A

ΔG (J)	-	Volná energie
ΔH_m (J.mol ⁻¹)	-	Molární entalpie
ΔS_m (J.mol ⁻¹ .m ⁻¹)	-	Molární entropie
ΔG_V (J)	-	Změna volné energie při přechodu
G_L (J)	-	Volná energie likvidu
G_S (J)	-	Volná energie Solidu
T_m (K)	-	Teplota tání
F (N)	-	Lorentzova síla
J (A)	-	Indukovaný proud
B (T)	-	Magnetická indukce
σ (S)	-	Elektrická vodivost
μ_0 (H.m ⁻¹)	-	Permeabilita vakua
Re_m	-	Magnetické Reynoldsovo číslo
Pr_m	-	Magnetické Prandtlovo číslo
U (m.s ⁻¹)	-	Charakteristická rychlost proudění
d	-	d rozměrný prostor
Ar	-	Argon
VGF	-	Vertical gradient freeze
DSS	-	Directional solidificaton systém
LEC	-	Liquid encapsuled Czochraski

slm	-	Standartní litr za minutu
CP	-	Crystal position
FTIR	-	Fourier transform infrared
PID	-	Složený regulátor z proporcionální, integrační a derivační části
HF	-	Kyselina fluorovodíková